
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010786293

WPI Acc No: 1996-283246/*199629*

Prim sizing chemical for glass fibres - contg water-soluble polyepoxy resin, useful for fibre cloth

Patent Assignee: NITTO BOSEKI CO LTD (NITO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8119682	A	19960514	JP 94274265	A	19941014	199629 B

Priority Applications (No Type Date): JP 94274265 A 19941014

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8119682	A	5	C03C-025/02	

Abstract (Basic): JP 8119682 A

A prim. sizing chemical for glass fibres contains water-soluble epoxy resin. The pH of the sizing chemical is 5.5-7.5.

Glass fibres to which the prim. sizing chemical is adhered are also claimed. The water-soluble epoxy resin contained in the sizing chemical associates with each other and forms particles 0.5-50 micron dia.

The sizing chemical contains 1-2 wt.% of the water-soluble epoxy resin. The epoxy resin associates with each other and forms particles 0.5-50 micron dia..

USE - For producing glass fibre cloth.

ADVANTAGE - The sizing chemical is easy to remove by washing. It is not easy to migrate from the surface to the inside of glass fibre cakes when it is adhered to the glass fibres.

Dwg.0/0

Derwent Class: A87; F06; L01

International Patent Class (Main): C03C-025/02

International Patent Class (Additional): C08J-005/06; D06M-015/55

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-119682

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 25/02	N			
D 0 6 M 15/55				
// C 0 8 J 5/06				

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-274265

(22) 出願日 平成6年(1994)10月14日

(71) 出願人 000003975

日東紡績株式会社

福島県福島市郷野目字東1番地

(72) 発明者 小柳 亮太

福島県福島市鳥谷野字日野2-2

(54) 【発明の名称】 ガラス繊維用一次サイズ剤及びそれを付着させたガラス繊維

(57) 【要約】

【目的】 良好な製織性、及び洗浄性を保ちつつ、マイグレーションを起こしにくいガラス繊維用一次サイズ剤及びそれを付着させたガラス繊維の開発である。

【構成】 少なくとも水溶性エポキシ樹脂を含みかつpHが5.5-7.5であるガラス繊維用一次サイズ剤を用いることにより良好な製織性及び洗浄性を保ちつつ、マイグレーションを起こしにくいガラス繊維を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも水溶性エポキシ樹脂を含みかつpHが5.5～7.5であることを特徴とするガラス繊維用一次サイズ剤。

【請求項2】 水溶性エポキシ樹脂を1～2重量%を含む請求項1記載のガラス繊維用一次サイズ剤。

【請求項3】 水溶性エポキシ樹脂が会合し直径0.5～50 μ mの粒子を形成している請求項1記載のガラス繊維用一次サイズ剤。

【請求項4】 少なくとも水溶性エポキシ樹脂を含みかつpHが5.5～7.5で、該水溶性エポキシ樹脂が会合し直径0.5～50 μ mの粒子を形成している一次サイズ剤を付着させたことを特徴とするガラス繊維

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガラスクロスを製織する際に必要な一次サイズ剤に関連し、良好な製織性及び脱油性を持ち、かつマイグレーションを起こしにくいガラス繊維用一次サイズ剤及びそれを付着させたガラス繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】通常、ガラスクロスは、澱粉系の集束剤を施されたガラス繊維を用いて製織される。澱粉系集束剤を使用したガラスクロスの場合、エポキシ樹脂やポリエステル樹脂との親和性をよくする為に加熱による脱油を行う必要がある。しかしこの加熱脱油はガラス繊維の性能を低下させる欠点がある。

【0003】これに対し加熱脱油ではなく水洗により脱油する方法が開発されている。これは集束剤として水溶性エポキシ樹脂を使用するものであり、水洗いにより容易に脱油する事が可能である。しかしこの水溶性エポキシ樹脂集束剤はマイグレーションし易いという欠点がある。マイグレーションとは、糊付けされチューブ等に巻き付けられたガラス繊維（以下ケーキと表す）の表層に、蒸発する水分によって集束剤が集中する現象である。

【0004】マイグレーションを起こしやすい一次サイズ剤の場合、表層の集束剤付着率は、中央部と比較すると10倍以上となる。マイグレーションしたガラス繊維を用いて製織したクロスはFRP（繊維補強プラスチック）とする際、含浸不良等の要因となりFRPの特性は低下する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】解決しようとする課題は、良好な製織性、及び洗浄性を保ちつつ、マイグレーションを起こしにくい一次サイズ剤及びそれを付着させたガラス繊維の開発である。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、一次サイズのpHを調節し、水溶性エポキシ樹脂の水溶性を変化させ

る事によって前記課題の解決を図ったものである。即ち、本発明は、少なくとも水溶性エポキシ樹脂を含みかつpHが5.5～7.5であることを特徴とする一次サイズ剤であり、少なくとも水溶性エポキシ樹脂を含みかつpHが5.5～7.5で、該水溶性エポキシ樹脂が会合し直径0.5～50 μ mの粒子を形成している一次サイズ剤を付着させたことを特徴とするガラス繊維である。一次サイズ剤のpHは5.5～7.5である必要がある。pHが5.5未満であると水溶性エポキシ樹脂が分子レベルまで溶解し、マイグレーションが大きくなり、7.5より大きいと溶解性が低下しサイズ調合時、水溶性エポキシ樹脂が沈殿してしまう。

【0007】一次サイズ剤のpHを5.5～7.5に調整する手段としては酢酸、ギ酸等の酸を用いて調整する方法を用いる。一次サイズの調合時、酸を調合液に投入する方法と、あらかじめ水溶性エポキシ樹脂に酸を投入する方法があるが、どちらの方法を用いてもかまわない。

【0008】水溶性エポキシ樹脂の添加量は一次サイズ剤に対して1～2重量%とする事が望ましい。2%より添加量が多いと一次サイズ剤調合後、放置すると水溶性エポキシ樹脂が沈殿してしまう場合がある。又、1%より低いと集束力が充分でなくガラス繊維に糊付けした場合、毛羽が発生しやすい。

【0009】エポキシ樹脂を水溶化する手段としてはジエタノールアミン等のアミンと反応させてエポキシ樹脂にアミン付加する方法、エチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコールと反応させること等を例示することができる。エポキシ樹脂とジエタノールアミンとを反応させて水溶化する場合、エポキシ樹脂1モルに対してジエタノールアミン0.5～2モルを反応させる事が望ましい。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型、ノボラック型、脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル型、臭素化エポキシ樹脂等を例示する事ができるが、いずれのエポキシ樹脂でもかまわない。

【0010】本発明の一次サイズ剤には上記必須成分の他に、表面処理剤、潤滑成分、帯電防止剤等の成分を好適に添加することができ、本発明の一次サイズ剤の効果を阻害しなければいかなる他の成分をも添加することができる。表面処理剤、潤滑成分、帯電防止剤の場合、水溶性エポキシ樹脂に対し、0.1～1重量%程度添加する事が好ましい。好ましい表面処理剤としてはアミノシラン、ジアミノシラン、カチオニックシラン、環状エポキシシラン、グリシドキシシラン、メルカプトシラン、クロロシラン、ウレイドシラン、イミダゾールシラン、ビニルシラン、メタクロリキシシラン等を例示することができるが、複合材料中のマトリクスとの接着性が良好なものであればいかなるものでも用いる事ができる。潤滑成分は、ブチルステアレートが好ましく、帯電防止剤は、四級アンモニウム塩を用いる事が望ましい。

【0011】本発明の一次サイズ剤は、有効成分1〜3重量%の範囲で水系の調合液として使用されることが好ましく、ガラス繊維に対する付着率としては、0.1〜1重量%が好ましく、特に好ましくは、0.15〜0.30重量%である。

【0012】

【作用】本発明のガラス繊維は、製織性に極めて優れ、水洗処理によりガラス繊維に付着した一次サイズ剤は、極めて容易に除去できる優れた洗浄性を持ち、なおかつマイグレーションが低く抑えられる特徴を持つ。この優れた性能は、下記の理由によるものと推定している。一次サイズ剤のpHが5.5より低い場合、水溶性エポキシ樹脂は、分子レベルまで溶解するが、5.5以上となると水溶性エポキシ樹脂は、分子レベルまで溶解できず会合し一次サイズ剤は、白濁する。この時水溶性エポキシ樹脂は直径0.5〜50 μ m程度の粒子であることが好ましく、特に好ましくは1〜5 μ mの粒子のコロイドである。0.5 μ m以下の場合マイグレーションが大きく、50 μ m以上の場合サイズ安定性が低下する。

【0013】従来品と比較して会合し粒子径の大きい水溶性エポキシ樹脂を含む本発明の一次サイズ剤は、ガラス繊維に付着させケーキとして巻取った後の乾燥工程で、水分がケーキ表層に向かって蒸発する流れと共に移動しにくい。その為、マイグレーションは低く抑えられると考えられる。

【0014】一次サイズ剤中の水溶性エポキシ樹脂の粒子径は、大きくなるがサイズ剤の収束性、潤滑性は、驚いたことに若干向上し、製織性に極めて優れている。

【0015】ガラス繊維に付着した一次サイズ剤の水洗処理は、通常、洗浄液に酸を0.1〜1.0重量%添加した処理液で行われる。会合し粒子径の大きい水溶性エポキシ樹脂は、水に対する溶解性が低下しているが、前述の酸の添加により会合が解かれて水に対する溶解性が向上し極めて容易に除去される。

【0016】

【実施例】 次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

【0017】実施例1

ガラス繊維の紡糸は以下に示すようにして行い、一次サイズ剤をガラス繊維に付着させた。即ち電気炉で溶融したガラス（Eガラス）をプラチナノズルから引き出して得たガラス繊維にタッチローラー方式により下記に示す本発明の一次サイズ剤を付着させた。タッチローラー回転数は、一次サイズ剤の付着率を考慮して設定した。その後、チューブに巻き取ってケーキとし24時間放置し風乾した。なおケーキの巻き付け量は3.3kgとした。ガラス繊維に対する本発明の一次サイズ剤のケーキ全体の重量増加より求めた付着率は、0.20重量%であった。

一次サイズ剤

水溶性エポキシ樹脂は、エピコート828（成分：ビスフェノールAジグリシジルエーテル100%、油化シェル化学製）1モルに2, 2'-イミノジエタノール（和光純薬工業製）1モルを40℃にて付加して合成した。この合成品1.0重量%、表面処理剤としてアミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学製、商品名KBE902）0.3重量%、潤滑成分としてブチルステアレート（松本油脂製、商品名E-4B）0.5重量%及び水酢酸（純分99%）0.1重量%添加し、水を加えて100重量%とした。

【0018】実施例2

酢酸添加量を0.05重量%とした一次サイズ剤を用いたこと以外は実施例1と同様にしてガラス繊維を製造した。ガラス繊維に対する本発明の一次サイズ剤のケーキ全体の重量増加より求めた付着率は、0.26重量%であった。

【0019】実施例3

実施例1の合成品を2.0重量%とした一次サイズ剤を用いたこと以外は実施例1と同様にしてガラス繊維を製造した。ガラス繊維に対する本発明の一次サイズ剤のケーキ全体の重量増加より求めた付着率は、0.36重量%であった。

【0020】実施例4

酢酸添加量を0.05重量%とした一次サイズ剤を用いたこと以外は実施例3と同様にしてガラス繊維を製造した。ガラス繊維に対する本発明の一次サイズ剤のケーキ全体の重量増加より求めた付着率は、0.36重量%であった。

【0021】比較例1

酢酸添加量を0重量%とした一次サイズ剤を用いたこと以外は実施例3と同様にしてガラス繊維を製造しようとしたが一次サイズ剤に沈殿物が生成したためガラス繊維の製造を中止した。

【0022】比較例2

実施例1の合成品を3.5重量%とした一次サイズ剤を用いたこと以外は実施例1と同様にしてガラス繊維を製造した。ガラス繊維に対する本発明の一次サイズ剤のケーキ全体の重量増加より求めた付着率は、0.46重量%であった。一次サイズ剤に若干沈殿が生成したが、攪拌により再乳化しガラス繊維を製造した。そのため一次サイズ剤の付着率が高く、製織時、緯糸の飛走性が低下し、停台が多発した。

【0023】比較例3

実施例1の合成品を0.5重量%とした一次サイズ剤を用いたこと以外は実施例1と同様にしてガラス繊維を製造した。ガラス繊維に対する本発明の一次サイズ剤のケーキ全体の重量増加より求めた付着率は、0.21重量%であった。

【0024】上記、実施例及び比較例に用いた一次サイズ剤の組成を表1に示す。

【0025】ケーキの各部分の付着率測定

紡糸したガラス繊維を24時間室温で放置した後、ケーキの各部分から100mずつサンプリングし、その重量(a)を測り、625℃雰囲気化で30分間放置し、ガラス繊維に付着した一次サイズを燃焼させた。燃焼後、デシケーター中で室温まで冷却し、重量(b)を測定し、下記の計算式を用いてガラス繊維の各部分の一次サイズ付着率を計算した。なお計算式はJIS R3420-1989に準じた。即ち下記の式により計算した。

$$\text{付着率}(\%) = (a - b) / a \times 100$$

付着率測定結果を図1に示す。図1によると本発明の一次サイズ剤を用いることによりマイグレーションが抑制されていることが良くわかる。

【0026】製織性

1000m製織して停台回数が10回未満、及び織物の毛羽が1平方メートル当たり10本未満の物を○とする。1000m製織して停台回数が10回以上20回未満、及び織物の毛羽が1平方メートルに20本以下の物を△とする。1000m製織して停台回数20回以上の物を×とする。

【0027】サイズ安定性

一次サイズ調合後、24時間放置して沈殿物が発生しないものを○とする。一次サイズ調合後、24時間放置すると沈殿物が発生するが、攪拌すると再乳化するものを△とする。一次サイズ調合後、24時間放置すると沈殿物が生成し、攪拌しても再乳化しないものを×とする。上記、実施例及び比較例のガラス繊維の製織性・サイズ安定性及び製織時の停台回数を表2に示す。

【0028】

【発明の効果】以上の様に水溶性エポキシ樹脂を含む一次サイズ剤のpHを5.5-7.5に調整する事により製織性及び織物に付着した一次サイズ剤の水洗除去性をは良好に保ちつつ、しかも水溶性エポキシ樹脂を沈殿しないコロイド状の粒子径に調整しているため、本発明の一次サイズ剤を付着させたガラス繊維のケーキは、乾燥時のマイグレーションが低く抑えられる。従って、ケーキの中心から表層にかけて一次サイズ剤が均一に付着しているため本発明の一次サイズ剤を付着させたガラス繊維のケーキを用いた複合材料の機械的性質は優れている。

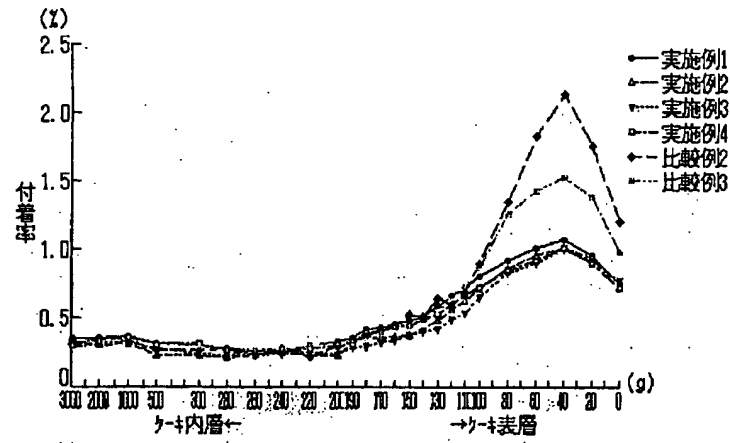
【表1】

	水溶性エポキシ樹脂	酢酸	潤滑成分	表面処理剤	pH
実施例1	1.0	0.1	1.0	0.3	5.7
実施例2	1.0	0.05	1.0	0.3	6.4
実施例3	2.0	0.1	1.0	0.3	6.8
実施例4	2.0	0.05	1.0	0.3	7.2
比較例1	2.0	0	1.0	0.3	8.1
比較例2	3.0	0.1	1.0	0.3	7.6
比較例3	0.5	0.1	1.0	0.3	4.0

【表2】

	サイズ安定性	製織性	停台回数
実施例1	○	○	0
実施例2	○	○	0
実施例3	○	○	0
実施例4	○	○	0
比較例1	×	—	—
比較例2	△	△	15
比較例3	○	×	30以上

【図 1】



注：比較例1は粘着出来なかった。

【手続補正書】

【提出日】平成7年2月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】追加

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】一次サイズ付着率を示す。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.